



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0085007
(43) 공개일자 2023년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 28/08 (2006.01) C04B 18/06 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01) C04B 40/06 (2006.01)
C04B 7/02 (2006.01) C04B 7/19 (2006.01)
C04B 7/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 28/08 (2013.01)
C04B 18/061 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0173276

(22) 출원일자 2021년12월06일

심사청구일자 2021년12월06일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

김형기

광주광역시 서구 풍암순환로 114 대주3차아파트
306동 105호

(74) 대리인

이버드특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

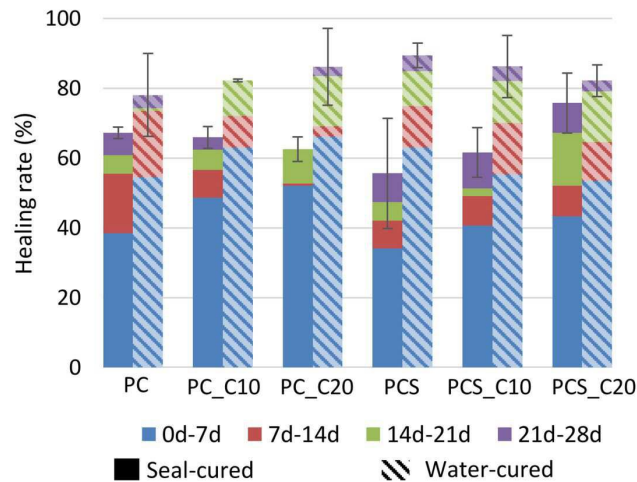
(54) 발명의 명칭 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재

(57) 요약

본 발명은 슬래그 시멘트, 순환 유동층 보일러 바텀애시(이하, 'CFBC 애시'라 함)를 포함하는 시멘트 결합재에 관한 것으로, 콘크리트의 자기치유성능이 양생 조건에 따라 민감하게 증감되지 않고 안정되고 우수한 시멘트 결합재를 제공하는데 그 주된 목적이 있다.

상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재는 포틀랜드 시멘트와 고로슬래그를 일정비율로 혼합한 고로슬래그시멘트와 CFBC 애시를 포함한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C04B 18/141 (2013.01)

C04B 40/0675 (2013.01)

C04B 7/02 (2013.01)

C04B 7/19 (2013.01)

C04B 7/28 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132627
과제번호	2019R1A4A1028116
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)(13111015015512001234302)
연구과제명	미래 수요변화 대응을 위한 맞춤형 건축기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	조선대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711143304
과제번호	2020R1A2C4002107
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)(13111015015512001234301)
연구과제명	시멘트계 구조물의 사용연한 연장을 위한 부산물 활용 자기치유 기술
기 여 율	1/2
과제수행기관명	조선대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

포틀랜드 시멘트와 고로슬래그를 일정비율로 혼합한 고로슬래그시멘트와 CFBC 애시를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 포틀랜드 시멘트와 상기 고로슬래그는 1:1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 CFBC 애시는 전체 결합재의 5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 CFBC 애시는 전체 결합재의 10 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 CFBC 애시는 황산염을 15 내지 25 중량% 포함하고 자유 CaO를 60 내지 65 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 자유 CaO는 무수석고, 수산화칼슘 및 석회로부터 제공되는 것을 특징으로 하는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재로서, 보다 상세하게는 슬래그 시멘트에 순환 유동층 보일러 바텀애시(이하, 'CFBC 애시'라 함)를 혼입함으로써 양생 과정에서 발생하는 균열이 자기치유될 수 있도록 해주는 시멘트 결합재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 노후된 콘크리트 구조물은 콘크리트가 중화되거나 철근이 부식하는 등 열화되기 쉽다. 콘크리트의 유지보수 비용은 구조물의 수명관련 비용에서 상당한 부분을 차지한다. 따라서, 초기 자본 비용이 증가하더라도 운영비용, 유지관리 비용을 줄일 수 있도록 설계하는 것이 결과적으로는 경제적이고, 바람직하다.

[0003] 내구성 있는 콘크리트를 설계하는 것은 유지관리 비용을 줄여준다.

[0004] 기존의 등록특허 제10-2254680호(이하, '선행특허'라 함)는 슬래그, CFBC 애시, 알칼리 활성화제를 포함하는 저

수축 알칼리 활성 결합체에 관한 발명으로, 슬래그와 알칼리 활성화제를 포함하는 결합체에 CFBC 애시를 혼입함으로써 수축을 최소화하는 효과를 가진다. 이러한 수축 최소화 효과는 콘크리트의 양생 과정에서 수축 균열이 발생하는 것을 방지하므로 내구성 있는 콘크리트를 설계할 수 있다.

- [0005] 다만, 위 선행특허에 개시된 알칼리 활성 슬래그의 경우 온도 변화에 따라 슬래그의 경화 성능이 크게 변화하였다. 따라서, 위 선행특허와 같이 시멘트의 사용량을 줄이면서 경화 성능을 강화하고 위 선행특허보다 실용성을 높일 수 있는 기술 개발이 필요하였다.
- [0007] 한편, 재료가 손상을 복구하는 '자기치유'를 활용하면 보다 내구성 있는 콘크리트를 생산할 수 있다.
- [0008] 시멘트계 재료에 있어서 자기치유란, 콘크리트의 양생 과정에서 잔류 시멘트 분말이 지속적으로 수화 및 탄산화하는 결과 탄산칼슘(CaCO_3)이 발생하고, 이 탄산칼슘이 균열에 침전되는 결과 균열을 메꾸는 것을 의미한다.
- [0009] 시멘트계 재료에서는 수화 및 탄산화 메커니즘이 쉽게 발생하기 때문에 물이 존재하는 이상 콘크리트는 그 자체로 자기치유성능을 가진다고 할 것이다.
- [0010] 플라이 애시나 슬래그와 같은 보조 재료의 혼입이 시멘트계 재료의 자기치유에 미치는 영향에 대하여 다양한 선행 연구가 존재한다. 그 중 하나의 연구 논문에 따르면, 물 또는 포화 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 용액에 각각 침지된 일반 포틀랜드 시멘트 페이스트와 슬래그 시멘트 페이스트의 치유 성능을 측정한 실험에서, 슬래그 시멘트 페이스트의 자기치유성능이 일반 포틀랜드 시멘트 페이스트의 성능보다 높았다.
- [0011] 또 다른 연구 논문에 따르면, 수축균열이 있는 플라이 애시 시멘트 페이스트의 경우 플라이 애시의 비율이 증가할수록 자기치유성능이 향상되었다. 이와 유사한 경향에 대한 연구 결과를 보고한 또 다른 연구 논문도 있다. 이 논문에서 플라이 애시 대 시멘트 비율이 4인 재료는 위 비율이 낮은 다른 재료와 비교하여 최고의 자기치유 성능을 보였다.
- [0012] 또 다른 연구 논문에 따르면, CFBC 애시가 포틀랜드 시멘트 결합체에 사용되면 과도한 양의 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 포틀랜드이트)과 에트링가이트(고황산 칼슘수화알미네이트($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)))가 형성되고 이는 바람직하지 않은 팽창을 일으킨다. 이는 CFBC 애시가 주로 석회석에서 나온 유리석회(자유 CaO)와 탈황 과정에서 나온 무수석고(CaSO_4)로 구성되는 결과 황산염(SO_3), CaO 및 수산화칼슘 함량이 높기 때문으로 파악된다.
- [0013] 또 다른 연구 논문에 따르면, 포틀랜드 시멘트 결합체와 슬래그 시멘트 결합체에서 20% 이내의 CFBC 애시의 대체는 재료의 압축 강도에 큰 영향을 미치지 않았다.
- [0014] 또 다른 연구 논문에 따르면, CFBC 애시의 주요 성분이기도 한 석회 및 황산칼슘 활성화제는 시멘트 혼합물에서 슬래그를 활성화시키는 것으로 나타났다.
- [0015] 정리하면, 선행특허는 시멘트의 사용량을 줄이면서 경화 성능을 강화하는 효과는 있지만, 온도 변화에 따른 경화 성능의 불안정성이라는 문제가 있었고, 위 선행특허보다 실용성을 높일 수 있는 기술 개발이 필요하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2254680호(2021.05.14 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 선행특허를 개량하여 결합체의 자기치유성능을 안정적으로 유도하기 위해 고안된 것으로, CFBC 애시의 수산화칼슘 및 에트링가이트 형성을 활용함으로써 자기치유성능이 향상된 내구성이 강한 콘크리트를 생산할 수 있고 부산물을 보조 시멘트 재료로 활용하여 시멘트의 사용량도 감소시킬 수 있는 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합체를 제공하는데 주된 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재는 포틀랜드 시멘트와 고로슬래그를 일정비율로 혼합한 고로슬래그시멘트와 CFBC 애시를 포함한다.
- [0019] 또한, 상기 포틀랜드 시멘트와 상기 고로슬래그는 1:1의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 CFBC 애시는 전체 결합재의 5 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 CFBC 애시는 전체 결합재의 10 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 CFBC 애시는 황산염을 15 내지 25 중량% 포함하고 자유 CaO를 60 내지 65 중량% 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 자유 CaO는 무수석고, 수산화칼슘 및 석회로부터 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의한 시멘트 결합재는 자기치유성능이 우수하고, 부산물을 보조 시멘트 재료로 활용할 수 있으며, 온도변화에 불구하고 안정적으로 자기치유성능을 발휘하므로 실용적인 시멘트 결합재를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 계산된 투수계수와 이론적 투수계수를 함께 도시한 그래프이다.
- 도 2는 지그와 압축 시험기를 사용하여 모르타르 시편을 반으로 나누는 과정을 나타내는 사진이다.
- 도 3은 반으로 나뉜 모르타르 시편을 조절식 클램프를 사용하여 다시 하나로 결합시키는 과정을 나타내는 사진이다.
- 도 4는 PC 기반 결합재들의 자기치유 시간에 대한 투수계수 k 의 값의 데이터를 표시한 그래프이다.
- 도 5는 PCS 기반 결합재들의 자기치유 시간에 대한 투수계수 k 의 값의 데이터를 표시한 그래프이다.
- 도 6은 모든 결합재 유형과 두 양생 환경의 평균 치유율을 요약정리한 막대 그래프이다.
- 도 7은 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PC 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다.
- 도 8은 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PC_C20 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다.
- 도 9는 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PCS 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다.
- 도 10은 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PCS_C20 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다.
- 도 11은 PC, PC_C20, PCS 및 PCS_C20 모르타르의 균열 표면에 생성된 에트링가이트, 수산화칼슘, 탄산칼슘의 주요 피크에서의 표면 XRD 그래프이다.
- 도 12는 여러가지 피크가 나타난 전체 XRD 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 또한, 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0027] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있고 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0028] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0029] 본 출원에서, 설명되는 각 단계들은 나열된 순서와 상관없이 수행될 수 있다.
- [0030] 본 출원에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는다.

- [0032] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 자기치유성능이 우수한 시멘트 결합재에 대하여 설명한다.
- [0034] 시멘트 재료의 자기치유에 영향을 주는 요인에는 습기, 대기 중 탄산화, 온도 등의 외부 요인과 균열의 폭, 결합재의 종류 등의 내부 요인이 있다. 자기치유는 시멘트의 수화, 탄산화의 결과이므로, 물의 존재는 자기치유의 필수조건이다. 또한, 대기 중 이산화탄소의 농도는 대기 중 탄산화에 의한 자기치유에 영향을 미친다. 균열의 폭(이하, '균열폭'이라 함) 또한 콘크리트의 자기치유에 영향을 미친다. 실험에 따르면 균열부에서 자기치유성능이 나타나기 위하여 균열폭은 0.2 mm보다 좁아야 한다. 그리고 균열폭이 좁을수록 자기치유는 더 활발하다.
- [0036] 본 발명자는 포틀랜드 시멘트(이하, 'PC'라 한다) 결합재, 슬래그 시멘트(이하, 'PCS'라 한다) 결합재, CFBC 애시를 사용하여 어느 유형의 결합재에서 자기치유성능이 가장 우수한지를 실험을 통해 평가하였다.
- [0037] 균열의 자기치유는 균열부에 치유 물질이 형성되는 것을 의미하고, 균열부에 치유 물질이 형성되면 결과적으로 균열을 통과하는 물의 유속을 감소시킨다. 따라서 유속의 변화는 균열이 치유된 정도와 정량적으로 관련지을 수 있다. 본 발명자는 자기치유 이후 측정된 유속을 자기치유 전 유속을 기준으로 정규화하여 균열 치유율(즉, 투과성 회복율)을 계산하였다.
- [0038] 즉, 균열 통과 유속의 감소 정도를 기준으로 어느 유형의 결합재에서 자기치유성능이 가장 우수한지를 실험을 통해 평가하였다.
- [0039] 한편, 균열폭 또한 균열 통과 유속에 영향을 미치는 변수이기 때문에, 균열폭에 대하여 고려하지 않고는 CFBC 애시로 인한 유속의 감소를 직접적으로 평가할 수는 없다. 따라서, 정규화(normalized)된 균열폭을 정의함으로써 CFBC 애시의 첨가로 인한 자기치유성능의 향상 효과를 확인할 수 있도록 하였다. 이 때, 본 발명자는 균열을 통과하는 물의 흐름에 나비에-스토크 방정식(Navier-Stokes equation), 푸아즈이유 흐름(Poiseuille flow), 다르시의 법칙(Darcy's law)의 법칙을 적용하 균열폭을 정규화 하였다. 균열을 통과하는 물의 흐름이 정상상태 층류라고 가정함으로써 각 시편의 투수계수 $k(m^2)$ 를 다음과 같이 정의하였다.
- [0040] 균열에 비틀림이 존재하지 않는다고, 즉 균열을 이루는 두 표면이 곧고 매끄럽다고 가정하면, 유량 Q 는 다음과 같이 표현될 수 있다.
- $$Q = \frac{Lb^3}{12\mu} \left[\frac{dP}{dx} \right] \quad (1)$$
- [0041]
- [0042] 여기서 L 은 균열의 길이(m), b 는 균열폭(m), μ 는 유체의 점성계수이다. 20 ℃의 물의 점성계수는 0.001 Pa·s 이다. $[dP/dx]$ 는 균열을 가로지르는 압력구배(Pa/m)이다.
- [0043] 유량 $Q(m^3/s)$ 는 Darcy의 법칙에서 균열 투수계수 $k(m^2)$ 로 표현될 수도 있다.
- $$Q = \frac{kLb}{\mu} \left[\frac{dP}{dx} \right] \quad (2)$$
- [0044]
- [0045] 식 1과 2를 결합하면 투수계수 k 가 균열폭의 제곱의 함수임을 알 수 있다.
- $$k = \frac{b^2}{12} \quad (3)$$
- [0046]
- [0047] 식 1과 3은 매끄러운 표면과 균일한 폭을 갖는 이상적인 균열에 적용된다.
- [0048] 반면, 실제 균열의 경우에 식 1과 3은 적용되지 않을 수 있다. 실제 균열은 균열 표면이 거칠기 때문에, 식 1과

3에 실험적 감소 계수 β 를 추가함으로써 균열 거칠기와 비틀림의 영향을 설명할 수 있다.

[0049] 도 1은 계산된 투수계수와 이론적 투수계수를 함께 도시한 그래프이다. 계산된 투수계수는 식 2와 식 3을 이용하여 계산되었다. 이론적 투수계수는 균열이 매끄럽고 직선적이며 균일한 폭을 가질 때 예상되는 '이론 값'이다. 이론적 투수계수는 붉은 실선으로 표시하였다. 이에 반해 계산된 투수계수는 본 실험을 통해 측정된 유량을 기준으로 계산된 '실제 값'이다. 계산된 투수계수는 파란 원으로 표시하였고, 이 원들에 대한 다항식 추세선을 파란 점선으로 표시하였다.

[0050] 그래프와 같이 실제 값은 일반적으로 이론 값보다 낮다. 이는 균열의 거칠기와 비틀림이 물의 흐름을 느려지게 하기 때문이다.

[0051] 매끄럽고 균일한 균열을 가정할 때, 본 실험을 통해 측정된 유량과 유사한 양을 배출할 수 있는 균열폭을 '정규화된 균열폭'이라 정의한다.

[0052] 이론적 투수계수와 계산된 투수계수 방정식의 연합방정식을 풀면 상기 정의한 정규화된 균열폭으로 정의된 매개변수가 얻어진다.

[0053] 식 2와 3을 결합하면 이상적인 균열폭 $b(m)$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$b = \sqrt[3]{\frac{12Q\mu}{L} \left(\frac{dx}{dP} \right)}$$

[0054] (4)

[0055] 정규화된 균열폭의 값은 유량, 균열 길이 및 압력 구배에 의해 영향을 받는다. 그러나 시편의 크기와 시험 조건이 동일할 때, 정규화된 균열폭 값에 영향을 미치는 유일한 변수는 유량이다. 균열의 길이는 디스크형 모르타르의 직경과 동일하다고 가정하였고, 이는 크랙용 지그의 신뢰성을 고려할 때 합리적인 가정이다. 본 실험에서는 정규화된 균열폭을 사용하여 각 매개변수를 개별적으로 고려하지 않고도 균열 통과 유속에 궁극적으로 영향을 미치는 균열 거칠기, 비틀림 및 기타 요인들의 집합적인 영향을 설명할 수 있도록 하였다.

[0057] 구체적인 실험 방법은 다음과 같다.

[0059] <실험 방법>

[0061] 1. [표 1]과 같이 PC, 슬래그, CFBC 애시 및 강모래의 비율을 다르게 한 6가지의 혼합물을 만들었다.

[0062] [표 1]은 6가지 혼합물에 사용된 결합재, 강모래, 물의 비율을 정리한 표이다.

표 1

[0063] 6가지 혼합물에 사용된 결합재, 강모래, 물의 비율

혼합물	결합재			강모래	물
	PC	슬래그	CFBC 애시		
PC	1	0	0	2	0.4
PC_C10	0.9	0	0.1	2	0.4
PC_C20	0.8	0	0.2	2	0.4
PCS	0.5	0.5	0	2	0.4
PCS_C10	0.45	0.45	0.1	2	0.4
PCS_C20	0.4	0.4	0.2	2	0.4

[0064] 이하에서, 결합재의 10% 또는 20%가 CFBC로 대체된 혼합물에는 각각 접미사 "_C10"와 "_C20"를 추가해 명명한다.

- [0065] 2 종류의 혼합물은 결합재로서 PC 또는 PCS를 사용하였고, 나머지 4 종류의 혼합물은 PC 또는 PCS 결합재의 10% 및 20% 중량을 CFBC 애시로 대체하였다.
- [0066] 6개의 모든 혼합물에 대하여 중량 기준으로 모래 대 결합재의 비율은 2, 물 대 결합재의 비율은 0.4이다.
- [0067] 사용된 재료는 다음과 같다. PC의 경우, CEM II/B-S 및 ASTM C595 Type I규격을 만족하는 상용 PC가 사용되었다. 슬래그의 경우, Type 3(KS F2563에 따름) 및 ASTM C989에 따른 Grade 100의 슬래그가 사용되었다. CFBC 애시의 경우, 대한민국 군산복합화력발전소에서 채취한 CFBC 애시를 75마이크로미터의 체에 걸러 거친 불순물을 제거한 것이 사용되었다. 또한, 결합재 중량의 1%에 해당하는 유동화제를 첨가하여 모르타르의 작업성을 향상시켰다.
- [0068] 2. 각 혼합물을 사용해 24개의 디스크형 모르타르 시편 (반지름 60mm, 두께 40mm)을 주조하였다.
- [0069] 3. 각 모르타르 시편은 탈형 후 20° C의 물에서 28일 동안 양생하여 충분히 수화를 진행시켰다(1차 수중 양생).
- [0070] 4. 이후 각 모르타르 시편에 인장 분할 균열을 만들었다. 이하, 인공균열이 생성된 모르타르 시편을 '균열시편'이라 한다.
- [0071] 도 2는 지그와 압축 시험기를 사용하여 모르타르 시편을 반으로 나누는 과정을 나타내는 사진이다. 도 3은 반으로 나뉜 모르타르 시편을 조절식 클램프를 사용하여 다시 하나로 결합시키는 과정을 나타내는 사진이다.
- [0072] 인공 균열은 다음의 방법으로 만들었다. 먼저, 도 2와 같이 지그와 압축 시험기를 사용하여 24개의 각 모르타르 시편을 반으로 나눈다. 다음, 도 3와 같이 반으로 나뉜 모르타르 시편을 조절식 클램프를 사용하여 다시 하나로 결합시킨다. 이때 분할된 면을 균열로 정의하였다.
- [0073] 분할된 시편 반쪽 두 개를 결합시켜 균열을 형성할 때 클램프를 조절하여 얻을 수 있는 균열폭은 일반적으로 0.05 내지 2 mm 범위이다. 본 실험에서 균열폭의 목표는 두 가지이고, 즉 0.1 ± 0.05 mm 및 0.3 mm이다. 0.1 ± 0.05 mm의 균열폭은 단순히 클램프를 조절함으로써 얻을 수 있다. 다만, 0.3 mm의 균열폭을 얻으려는 경우, 클램프를 느슨하게 조절하는 방법은 적절한 방법이 아닌데, 이는 클램프를 느슨하게 조절한 결과 분열된 시편들의 결합이 느슨해지면 균열폭이 유지되지 않기 때문이다. 따라서, 본 발명의 실험에서는 0.3 mm의 균열폭을 유지시키기 위한 스페이서(spacer)로서 0.1 mm 두께의 플라스틱 스트립을 추가하였다.
- [0074] 한편, 균열폭은 Dino-lite AM3113 디지털 현미경을 사용하여 디스크형 균열시편의 표면 간격 10개(윗면, 밑면에서 각 5개씩)의 측정값을 평균화하여 결정되었다.
- [0075] 5. 균열의 자기치유를 촉진하기 위하여 균열시편을 실온의 물에 보관하였다(2차 수중 양생).
- [0076] 이때, 탄산화가 자기치유에 기여하는 정도를 정량화하기 위하여 두 종류의 환경에서 2차 수중 양생을 진행하였다.
- [0077] 1) 균열시편의 절반은 대기에 노출시켜 대기 중에서 탄산화 하도록 하였다(이하, '노출양생'이라 한다).
- [0078] 2) 균열시편의 나머지 절반은 대기 중 탄산화를 최소화하기 위하여 물로 채운 밀폐용기에 담갔다(이하, '밀봉양생'이라 한다).
- [0079] 3) 투수시험을 진행하기 전에 도 3와 같이 모르타르 시편의 상단 및 하단면의 균열부를 제외한 나머지 전체에 상용 실리콘 실런트를 2 내지 4 mm 두께로 코팅하였다. 이는 투수시험을 하는 동안 측면으로 물이 흘러나오지 않도록 하기 위함이다.
- [0080] 6. 고무 개스킷 링이 장착된 원형 금속판을 볼트로 고정하고 준비된 모르타르 시편을 투수시험기의 테스트 챔버에 장착하였다. 수두가 시편 상면에서부터 0.60 ± 0.01 m 떨어지도록 조절하였고, 시간에 따라 통과하는 물의 부피(균열 통과 유속)를 측정하였다.
- [0081] 투수시험기의 챔버가 물로 포화되고 균열 내 기포가 강제로 제거되면 시험기의 물 배출구에서 어느정도 균일한 배출이 관찰되었다. 이 시점 이후 7일 간격으로 연속 5회 주기적으로 배출되는 물의 유속을 측정하였다.
- [0082] 7. 주사 전자 현미경(SEM), 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 및 X선 회절 분석(XRD)을 사용하여 균열시편에 형성된 치유 물질을 분석하였다.

- [0084] <실험 결과>
- [0085] 1. 실험 데이터 해석
- [0086] 실험으로 측정된 유속 데이터와 식 4로부터 계산된 정규화된 균열폭의 범위는 0.06 내지 0.11 mm이다. 이는 CFBC 애시의 영향을 분석하는데 있어 균열폭의 변화에 의한 영향을 최소화하면서 크기가 너무 작지 않은 시편을 사용하기 위하여 선택된 것이다.
- [0087] 도 4는 PC 기반 결합재들의 자기치유 시간에 대한 투수계수 k 의 값의 데이터를 표시한 그래프이다. 도 5는 PCS 기반 결합재들의 자기치유 시간에 대한 투수계수 k 의 값의 데이터를 표시한 그래프이다.
- [0088] 도 4 및 도 5에서 (a)는 각 결합재를 노출양생 환경에서 자기치유한 경우의 그래프이고, 각 (b)는 각 결합재를 밀봉양생 환경에서 자기치유한 경우의 그래프이다.
- [0089] 도 4 및 도 5와 같이 자기치유 시간이 증가함에 따라 투수계수 k 값은 감소하는 경향이 있다. k 값의 감소는 선택된 정규화된 균열폭 범위에 대하여 균열 통과 유속이 감소함을 나타낸다. 즉, k 가 작을수록 자기치유가 더 많이 진행되었다고 할 수 있다.
- [0090] 또한, 도 4 및 도 5에서 공통적으로 노출양생 시편들의 자기치유가 더 많이 진행되었다. 한편, 이와 같은 경향은 도 4의 경우에서 더욱 뚜렷하게 나타나는데, 이는 PC 결합재의 경우에 두 양생 환경의 자기치유성능의 차이가 더 뚜렷함을 의미한다.
- [0091]
- [0092] 또한, 본 발명의 실험에서 유속 값을 치유율(%)로 표현하기도 하였다. 각 균열 시편의 치유 이전의 유속을 기준으로 7일, 14일, 21일 및 28일 동안 양생한 시편의 균열 통과 유속을 정규화하여 치유율(%)로 표현하였다. 이는 여러가지 결합재의 치유의 정도와 속도를 시각화하여 쉽게 비교할 수 있기 때문이다.
- [0093] 도 6은 모든 결합재 유형과 두 양생 환경의 평균 치유율을 요약정리한 막대 그래프이다.
- [0094] 도 4 내지 도 6에서 확인되는 바와 같이 CFBC 애시를 혼입하는 것은 PC 결합재 시스템과 PCS 결합재 시스템 모두의 자기치유성능에 영향을 미친다.
- [0095] 먼저, PC 기반의 모르타르를 노출양생시킨 경우, 자기치유성능이 향상되었다. PC_C20 모르타르의 경우, 모든 균열폭에 대하여 평균적으로 초기 인공균열의 90% 이상이 치유되었다. 또한 PC_C20 모르타르의 치유율은 유사한 균열폭을 가진 PC 모르타르의 치유율에 비하여 약 15% 높다.
- [0096] 반면, PC 기반의 모르타르를 밀봉양생한 경우에는, CFBC 애시의 혼입이 있더라도 자기치유성능이 눈에 띄게 개선되지는 않았다.
- [0097] 한편, PCS 기반의 모르타르를 노출양생한 경우, CFBC 애시의 혼입은 오히려 자기치유성능 약간 감소시키는 것으로 나타났다. 구체적으로, 노출양생한 PCS 모르타르의 치유율의 평균 값은 약 89%이었고, 노출양생한 PCS_C20 모르타르의 치유율의 평균 값은 약 82%이었다.
- [0098] 반면, PCS 기반의 모르타르를 밀봉양생한 경우에는, CFBC 애시의 혼입으로 자기치유성능이 개선되었고 이는 위에서 본 PC 기반 시스템의 결과와 대비된다. 구체적으로, 밀봉양생된 PCS 모르타르의 평균 치유율은 약 55%이었고, PCS_C20 모르타르의 평균 치유율은 약 75%이었다.
- [0100] 2. 결합재 시스템에서 자기치유 반응이 일어나는 메커니즘
- [0102] (1) 결합재를 구성하는 물질들의 산화물 조성 및 CFBC 애시의 광물학적 조성
- [0104] 표 2는 PC, CFBC 애시 및 슬래그 분말의 XRF 산화물 조성, 비중 및 섬도 계수를 정리한 표이다.

표 2

성질 물질	산화물 조성(wt.%)								비중	조립률**
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	LOI*		
PC	0.3	3.7	4.7	18.6	3.8	59.9	3.1	2.3	3.12	-
CFBC 애시	0.0	1.5	2.8	3.7	19.2	63.4	8.1	6.2	2.72	1.19
슬래그	0.4	5.4	12.6	32.7	5.0	41.9	0.3	1.9	2.9	-

* LOI: 감열감량(열중량 분석으로 계산됨).

** 조립률은 체질 전에 측정됨.

표 2에는 X선 형광 분석(이하, 'XRF'라 함)에 의해 검출된 결합재의 산화물 조성과 일부 물리적 특성(비중, 조립률)이 기재되어 있다. XRF를 위해 60kV 및 125mA X선 발생기가 장착된 XRF 분석기(Malvern PANalytical Ltd.)가 사용되었다.

표 3은 CFBC 애시의 QXRD 결과 리트벨트 방법(Rietveld refinement)으로 얻은 광물학적 조성이다.

표 3

CFBC 애시의 광물학적 조성(wt.%)

광물의 종류	무수석고	수산화칼슘	석회	탄산칼슘	석고	석영	기타*
함량(wt.%)	29.1	30.4	4.8	3.6	2.2	7.3	22.5

본 발명에서는 정량적 XRD 분석(QXRD)도 수행되어, CFBC 애시에 존재하는 결정상과 전체적인 비결정의 함량도 분석되었다. 표 3의 본 발명에서는 정량적 XRD 분석(QXRD)도 수행되어, CFBC 애시에 존재하는 결정상과 전체적인 비결정의 함량도 분석되었다. 표 3의 *는 주로 XRD로 검출할 수 없는 비결정광물로 구성되어 있지만 불순물로 인한 미확인 피크도 포함한다. XRD 분석에는 PIXcel3D 분석기가 장착된 PANalytical EMPyrean X'pert PRO 장비가 사용되었다. 스캐닝은 0.013의 스텝 크기와 1.5시간의 스캔 시간으로 5° 내지 65°의 범위에서 2θ 각도로 수행되었다.

정량적 분석에는 리트벨트 방법을 사용하였다. Highscore plus v4.8 소프트웨어(Malvern PANalytical)를 사용하여 리트벨트 정제를 수행했다. CFBC 애시의 전체 비결정 함량을 측정하기 위해 외부표준물질로 이산화티타늄(TiO₂) (Daejung 8537-1400)을 사용하여 외부표준법을 사용하였다. 정제 과정은 선행 연구에서 기재된 대로 수행되었다.

(2) 수산화칼슘과 에트링가이트의 형성

CaO와 황산염은 균열부에 판 형태의 수산화칼슘과 바늘 형태의 에트링가이트를 형성하여 균열을 메꾸어 준다.

표 2를 참조하면, 시멘트에 슬래그를 혼입할수록 CaO의 중량%가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 밀봉양생한 PCS의 경우 PC에 대하여 상대적으로 CaO의 양이 적고(표 2 참조) 미세조직이 치밀하여 황산염이 별도의 수화물을 만들지 못하기 때문에 자기치유능력이 약하다(도 6의 첫 번째, 네 번째 그래프 참조).

(3) 탄산칼슘의 형성

수산화칼슘과 에트링가이트는 다시 탄산화되어 탄산칼슘을 형성함으로써 균열을 메꾼다. 특히 노출양생의 경우 수산화칼슘과 에트링가이트가 CO₂와 접촉할 확률이 크므로 탄산칼슘의 형성이 활발할 수 있다.

- [0120] 도 6을 참조할 때, 모든 결합재 시스템에서 노출양생의 경우에 밀봉양생의 경우보다 자기치유가 많이 발생한 것은 대기 중 탄산화가 상대적으로 활발하기 때문으로 판단된다.
- [0122] (4) CFBC 애시의 함량의 임계적 의의
- [0123] 실험결과, CFBC 애시는 PCS로 된 전체 시멘트 결합재의 5 내지 30 중량% 함유되는 것이 바람직하다. 시멘트에 슬래그를 혼입한 PCS는 그 자체로 일반적인 PC보다 CaO가 부족한데, CFBC가 5 중량% 이하로 포함되는 경우에는 자유 CaO가 부족하게 되므로 자기치유성능이 부족할 수 있다. 또한, CFBC가 30 중량% 이상으로 포함되는 경우에는 결합재의 경화성능이 오히려 악화되고 가격적 측면에서 PC 대신 PCS를 사용하는 실익이 없게 된다.
- [0124] 더욱 바람직하게는, CFBC 애시는 PCS로 된 전체 시멘트 결합재의 10 내지 20 중량% 함유될 수 있다. PCS에 CFBC가 10 중량% 이하로 포함되면 슬래그가 혼입되지 않은 PC_C20보다 치유율이 감소하고, 두 양생 조건에서 안정적인 자기치유도 달성할 수 없게 된다(도 6 참조). 또한, CFBC가 20 중량% 이상으로 포함되는 경우에도 자기치유성능이 어느 정도 포화되어 CFBC가 30 중량% 이상으로 포함되는 경우와 동등하게 안정적인 자기치유성능을 달성할 수 있으며, 경제적인 측면에서는 PCS_C20의 경우가 PCS_C30의 경우보다 실용적이다.
- [0125] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 CFBC 애시는 황산염을 15 내지 25 중량% 포함하고 자유 CaO를 60 내지 65 중량% 포함할 수 있다.
- [0126] CFBC 애시에 포함된 황산염이 15 중량% 이하로 포함될 경우, 에트링가이트의 형성이 부족하고, CFBC 애시에 포함된 CaO가 60 중량% 이하인 경우에는 슬래그로 인한 CaO의 감소를 상쇄할 수 없으므로 수산화칼슘의 형성도 부족하게 된다. 반면에 CFBC 애시에 포함된 황산염이 25 중량% 초과하게 되면 상대적으로 CaO의 함량이 적어져서 수산화칼슘 형성이 감소하고, CaO의 함량이 65% 초과하면 자기치유성능이 포화된다.
- [0128] 1. 균열부에 형성된 치유물질의 확인
- [0130] 이하에서, 치유가 진행된 균열부의 표면을 '치유 표면'이라 한다.
- [0131] 도 7은 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PC 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다. 도 8은 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PC_C20 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다. 도 9는 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PCS 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다. 도 10은 노출양생(a) 및 밀봉양생(b)된 PCS_C20 모르타르의 치유 표면의 SEM 이미지이다.
- [0132] 도 7 내지 도 10의 이미지에서 확인된 광물은 실리카 수화물, 수산화칼슘, 에트링가이트 및 탄산칼슘 광물이고 각각 C, P, E, CC 라고 표기하였다.
- [0133] 치유 표면의 SEM 이미지에서 독특한 칼슘 실리카 수화물(C-S-H), 수산화칼슘, 에트링가이트 및 탄산칼슘 광물의 존재를 확인하였다. SEM 이미지에서 확인된 상은 EDS를 통해서도 확인할 수 있었고, EDS로 분석된 산화물의 조성은 SEM 이미지의 칼슘 실리카 수화물(C-S-H), 수산화칼슘, 에트링가이트 및 탄산칼슘 광물의 조성파 일치했다.
- [0134] 에트링가이트 광물은 모든 치유 표면에서 관찰되었다. 특히, 슬래그 또는 CFBC 애시를 포함하는 모르타르의 치유 표면에 얇은 에트링가이트 결정은 더 길고 양이 더 많은 것으로 관찰되었다. 이 현상은 균열에 결정이 형성될 수 있는 공간이 넓었기 때문일 수 있고, 슬래그 및 CFBC 애시에서부터 황산염이 추가적으로 공급되었기 때문일 수도 있다. 탄산칼슘 결정은 밀봉양생된 PC_C20 모르타르의 치유 표면에도 존재했는데, 이는 밀봉양생이 대기 중 탄산화를 완전히 막아내지는 못한다는 것을 나타낸다. 또한, 투수시험 중 대기에 노출된 짧은 시간 동안 탄산화가 발생했을 가능성도 있다.
- [0136] 도 11은 PC, PC_C20, PCS 및 PCS_C20 모르타르의 균열 표면에 생성된 에트링가이트, 수산화칼슘, 탄산칼슘의 주요 피크에서의 표면 XRD 그래프이다.
- [0137] 위 그래프에 표시된 실선은 노출양생된 모르타르임을 나타내고, 파선은 밀봉양생된 모르타르임을 나타낸다. 이

들 시편의 SEM 이미지에서 주로 발견되는 수화 물은 에트링가이트, 수산화칼슘, 탄산칼슘이다.

[0138] 도 12는 여러가지 피크가 나타난 전체 XRD 스펙트럼이다.

[0139] 도 12와 같이 XRD 스펙트럼에서 몇 개의 작고 정체불명의 피크가 관찰되었고, 이는 대부분 모르타르에 존재하는 강모래의 불순물에서 비롯된 것이다.

[0140] 도 11로부터 노출양생 및 밀봉양생 환경에서의 탄산화 반응을 평가할 수 있다. 두 양생 환경의 XRD 피크를 비교할 때 탄산칼슘의 형성과 탄산화에 민감한 상(즉, 에트링가이트 및 수산화칼슘의 상)의 소모가 동시에 발생한 것을 알 수 있다. 치유 표면의 수산화칼슘은 세 가지의 독립적인 현상에 의해서도 영향받을 수 있다. 첫째, 밀봉양생된 모르타르는 탄산화가 덜 진행되므로 노출양생된 모르타르보다 수산화칼슘의 강도가 더 강하다. 둘째, 슬래그를 포함하는 PCS 기반의 모르타르는 슬래그를 포함하지 않는 PC 기반의 모르타르에 비해 약한 수산화칼슘 피크를 나타내고, 이는 아마도 균열 내에서 수산화칼슘과 슬래그가 반응하기 때문일 것이다. 셋째, 밀봉양생된 PC_C20 모르타르에서 가장 강한 수산화칼슘 피크가 관찰되었다. 이 경우 CFBC 애시는 추가 수산화칼슘을 생성했다. 이 수산화칼슘은 슬래그와는 반응하지 않고 탄산화도 없었으므로 거의 소모되지 않았다. 에트링가이트 광물의 경우, 치유된 표면의 SEM 이미지에서는 에트링가이트 광물이 많이 보였으나 표면 XRD 측정에서는 강한 강도를 나타내지 않았다.

[0141] 한편, 균열에 치유 물질이 형성될 때 균열의 표면 전체에 걸쳐 균일한 두께를 가질 가능성은 거의 없다. 따라서 일부 스캔된 X선이 모르타르 표면에서 나올 수 있다. 이러한 이유로 XRD 스펙트럼의 분석은 어떤 상이 존재하거나 존재하지 않는지 확인함으로써 정성적으로 수행되어야 하고, 피크 강도가 약간씩 증가 또는 감소하는 것을 치유 물질 속 어떤 상의 조성이 더 많거나 적은 것과 연관시킴으로써 정량적으로 수행해서는 안 된다.

[0143] 대기 중 탄산은 자기치유에 중요한 요소이다. 모든 시편에 대해 노출양생 시편은 밀봉양생 시편과 동등하거나 더 나은 성능을 보였다.

[0144] 그러나 시편이 밀봉양생되어 탄산화가 최소화된 경우에도 그 평균 치유율은 노출양생된 경우의 치유율의 무려 0.6 내지 0.9배였다. 이것은 이 양생조건에서 자기치유가 단순히 탄산화가 아닌, 시멘트 매트릭스의 팽창 등의 추가적 요인에 의해 이루어진다는 것을 의미한다.

[0145] 자기치유성능의 향상은 노출양생 PC 시편과 밀봉양생 PCS 시편에서 관찰되었다. PC 시편의 경우, CFBC 애시를 첨가하면 도 7 내지 도 11에서와 같이 매트릭스에 다량의 에트링가이트와 수산화칼슘이 생성되었다. PC 시편을 사용하여 치유를 개선한다. PCS 시편의 경우 SEM 사진에서 수산화칼슘 광물이 관찰되어 수화과정에서 CFBC 애시에 의해 형성된 수산화칼슘이 슬래그에 의해 완전히 소모되지는 않았다. 밀봉양생 환경에서 이 과도한 양의 수산화칼슘은 탄산염으로부터 보호된다. 이러한 두 가지 요인으로 인해 수산화칼슘의 풍부한 존재는 수화되지 않은 슬래그를 활성화하고 영향을 받는 균열 내에서 추가적인 C-S-H의 형성을 촉진할 수 있다. 따라서 PCS 결합재에 CFBC 애시를 혼입하면 자기치유성능이 대기 중 탄산화에 덜 의존하게 된다. 구체적으로, 노출양생 PCS_C20의 경우 탄산화가 진행되어 탄산칼슘(CC) 결정이 형성되었다(도 10의 (a) 참조). 밀봉양생 PCS_C20의 경우에는 탄산화가 진행되지 않았으나 바늘 형태의 에트링가이트 망(E)이 형성되었다(도 10의 (b) 참조). 이는 환경 변화에 대하여 안정적으로 자기치유성능을 나타낸다고 말할 수 있다.

[0147] 2. 결론

[0149] 본 발명의 실험에서는 CFBC 애시 혼입에 따른 PC 및 PCS 모르타르의 치유성능 변화를 투과도 측정을 통해 평가하였다. 또한, 형성된 치유 물질은 SEM, point EDS 및 표면 XRD 측정으로 특성화되었다. 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다.

[0150] (1) 평균 균열폭이 0.2 mm 이하인 모든 혼합물에서 치유율은 양생 환경 및 CFBC 애시 혼입여부에 관계없이 50% 이상이었다. 대조적으로, 모든 시편은 평균 균열폭이 0.3 mm일 때 자기치유가 일어나지 않았다.

[0151] (2) CFBC 애시의 혼입은 PC와 PCS 모르타르의 치유율에 여러가지 영향을 미쳤다. 첫째, CFBC 애시는 노출양생 PC 모르타르 시편의 자기치유성능을 개선했다. 이상적인 균열폭이 0.06 내지 0.11mm인 경우, PC에 비하여 PC_C20은 28일 치유율이 15% 향상되었다. 밀봉양생된 PC_C20 시편의 높은 수산화칼슘의 XRD 피크에서와 같이,

탄산화가 증가하여 치유율이 증가했다고 판단할 수 있다.

[0152] 둘째, CFBC 애시는 밀봉양생된 PCS 모르타르 시편의 자기치유성능을 개선했다. 밀봉양생된 시편의 경우, PCS_C20의 28일 치유율은 PCS에 비하여 20% 증가했다. 탄산화 없이도 치유율이 증가한 것은 CFBC 애시의 자유 CaO 및 수산화칼슘에 의한 슬래그 입자의 활성화로 균열부에 C-S-H가 형성되었기 때문일 가능성이 높다.

[0153] (3) 도 8 내지 도 9의 SEM 이미지와 같이 CFBC 애시에서 유래한 추가 황산염으로 인해 PC_C20 시편의 치유 표면에는 상당한 에트링가이트(E)가 형성되었다.

[0154] 에트링가이트 광물은 밀봉양생 환경에서도 생성되지만 밀봉양생 PC, PC_C10 및 PC_C20 시편에서는 치유율에 크게 기여하지 않은 것으로 보인다.

[0155] (4) 지금까지 설명한 본 발명에 따른 실험결과를 정리하면 다음과 같다.

[0156] CFBC가 혼입되지 않은 PC 결합재의 경우 밀봉양생, 노출양생 조건 양자에 있어서 자기치유성능이 유사한 것으로 나타났다(도 6의 첫 번째 그래프 참조). PC 결합재에 CFBC 애시를 10 중량%, 20 중량% 혼입할수록 밀봉양생, 노출양생의 두 조건 사이의 자기치유성능은 그 차이가 더 증가하였다(도 6의 두 번째, 세 번째 그래프 참조). 이는 PC 결합재에 CFBC를 혼입하더라도 두 양생 조건에서 안정적인 자기치유성능을 달성할 수 없다는 것을 의미한다.

[0157] 이에 반해 PCS 결합재의 경우에는 CFBC 애시가 혼입되지 않은 상태에서는 밀봉양생, 노출양생 조건 양자에 있어서 자기치유성능 차이가 큰 것으로 나타났다(도 6의 네 번째 그래프 참조). PCS 결합재에 CFBC 애시를 10 중량%, 20 중량% 혼입할수록 밀봉양생, 노출양생의 두 조건 사이의 자기치유성능은 그 차이가 감소하였다(도 6의 다섯 번째, 여섯 번째 그래프 참조). 이는 PCS 결합재에 CFBC를 혼입함으로써 두 양생 조건에서 안정적인 자기치유성능을 달성할 수 있음을 의미한다.

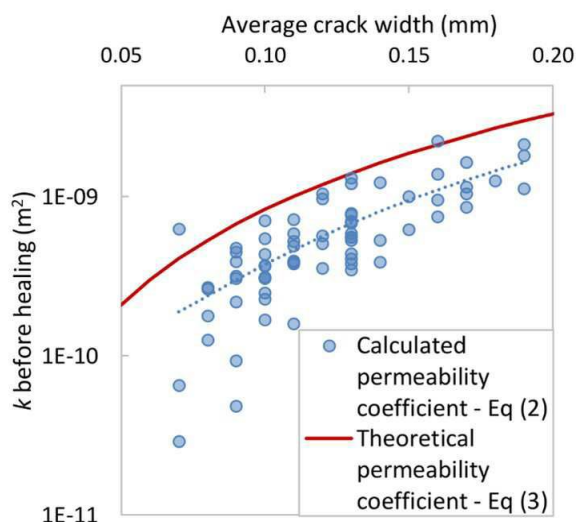
[0159] 본 발명의 각 실시예에 개시된 기술적 특징들은 해당 실시예에만 한정되는 것은 아니고, 서로 양립 불가능하지 않은 이상, 각 실시예에 개시된 기술적 특징들은 서로 다른 실시예에 병합되어 적용될 수 있다.

[0160] 따라서, 각 실시예에서는 각각의 기술적 특징을 위주로 설명하지만, 각 기술적 특징이 서로 양립 불가능하지 않은 이상, 서로 병합되어 적용될 수 있다.

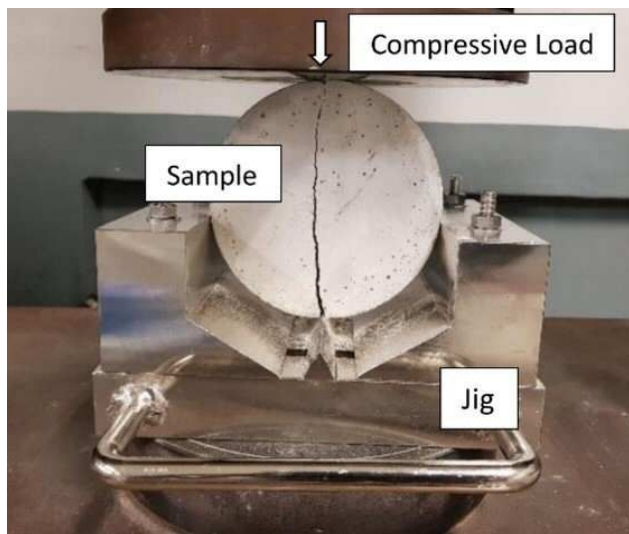
[0161] 본 발명은 상술한 실시예 및 첨부한 도면에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자의 관점에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 본 명세서의 청구범위뿐만 아니라 이 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

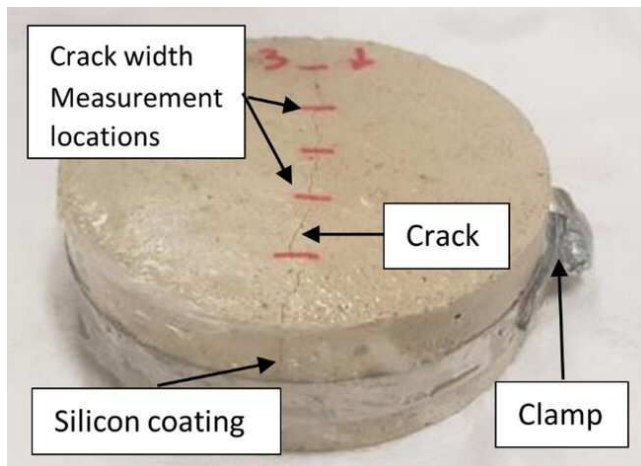
도면1



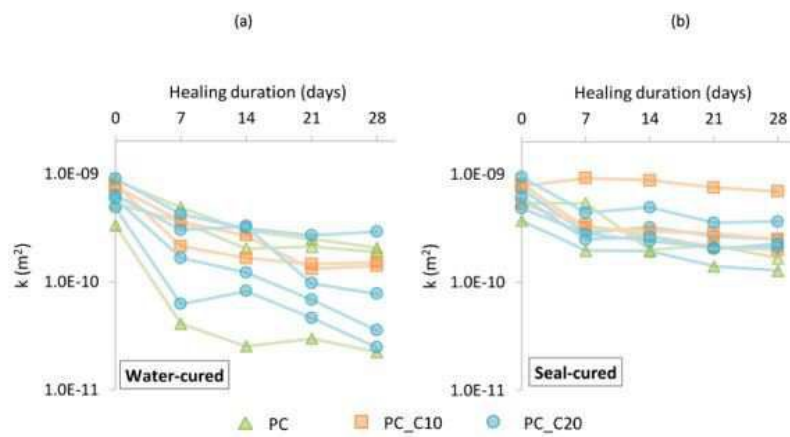
도면2



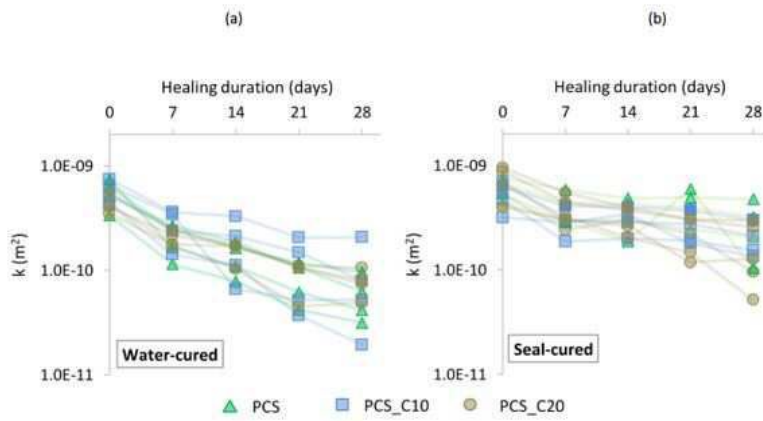
도면3



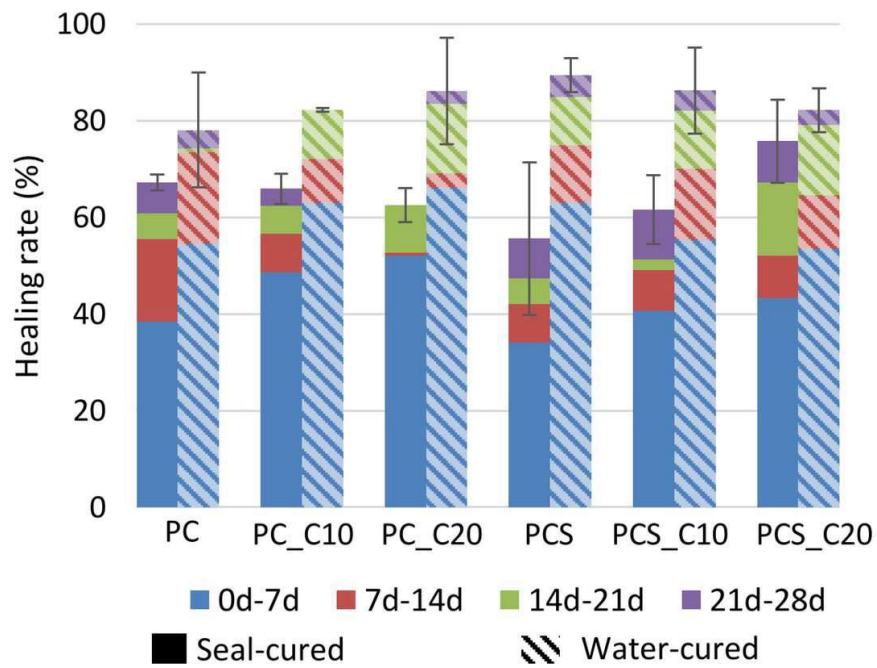
도면4



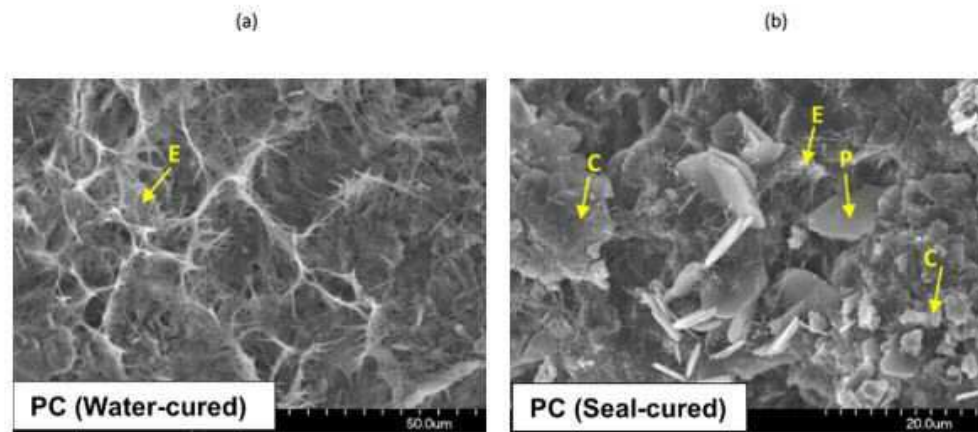
도면5



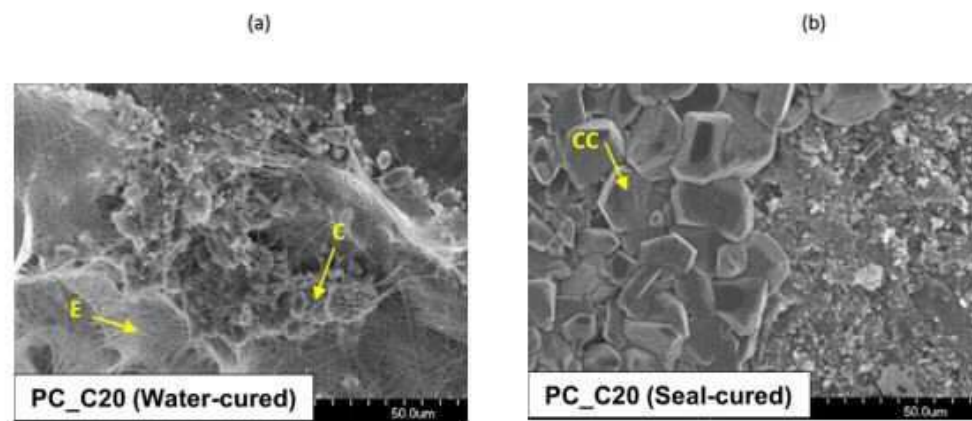
도면6



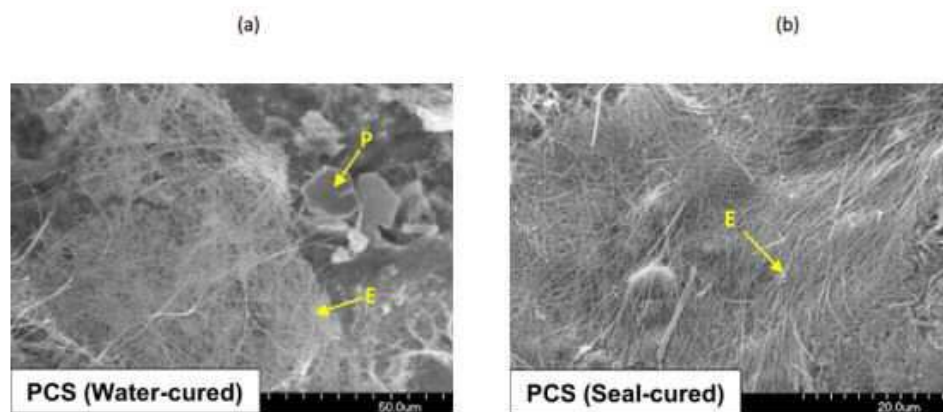
도면7



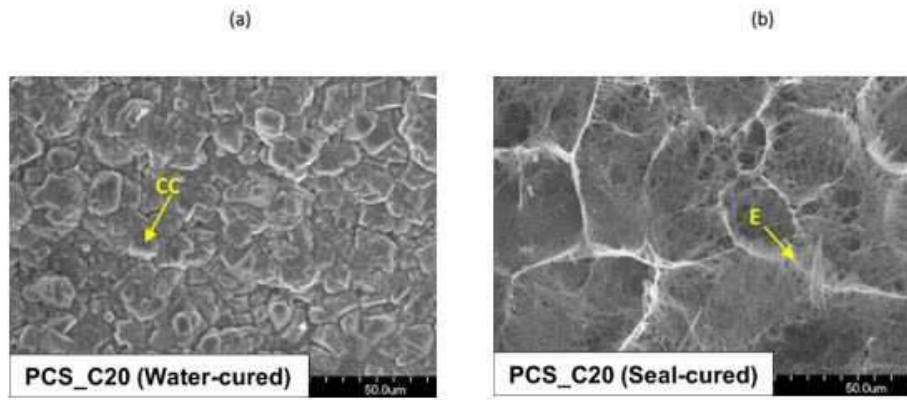
도면8



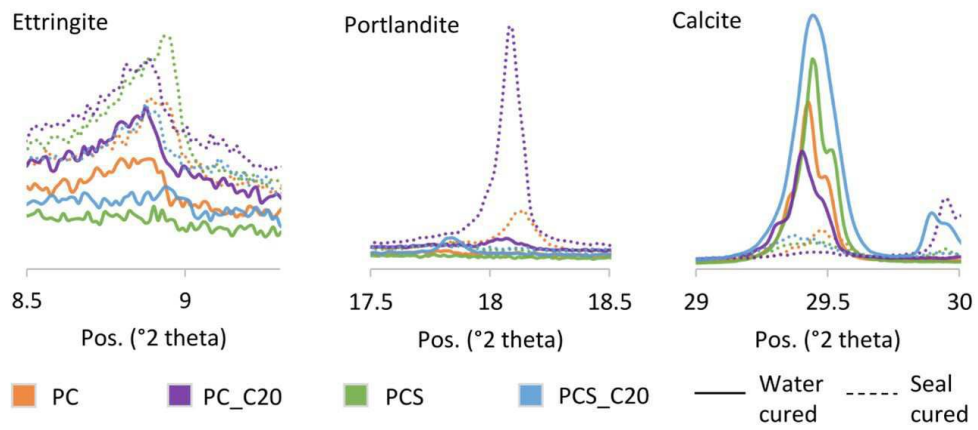
도면9



도면10



도면11



도면12

